

**Matériau perovskite, procédé de préparation et utilisation dans un  
réacteur catalytique membranaire**

La présente invention a pour objet un matériau conducteur mixte (électronique et 5 anionique O<sup>2-</sup>) de structure perovskite, son procédé de préparation et son utilisation dans un réacteur catalytique membranaire pour effectuer l'opération de reformage du méthane ou du gaz naturel en gaz de synthèse (mélange H<sub>2</sub>/CO).

Les réacteurs catalytiques membranaires (Catalytic Membrane Reactor en langue anglaise, dénommé ci-après : CMR) élaborés à partir de tels matériaux céramiques, 10 permettent la séparation de l'oxygène de l'air, la diffusion de cet oxygène sous forme ionique au travers du matériau céramique et la réaction chimique de ce dernier avec du gaz naturel (principalement du méthane) sur des sites catalytiques (particules de Ni ou de métaux nobles) déposés sur la membrane. La transformation de gaz de synthèse en carburant liquide par le procédé GTL (Gas To Liquid en langue anglaise), nécessite un 15 ratio molaire H<sub>2</sub>/CO de 2. Ce ratio de 2 peut être obtenu directement par un procédé mettant en œuvre un CMR.

La perovskite est un minéral de formule CaTiO<sub>3</sub> ayant une structure cristalline spécifique qui peut être mise en évidence par diffraction des rayons X (DRX). La maille élémentaire de ce composé est un cube dont les sommets sont occupés par les cations Ca<sup>2+</sup>, 20 le centre du cube par le cation Ti<sup>4+</sup> et le centre des faces par les anions oxygène O<sup>2-</sup>.

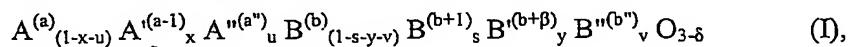
Les oxydes de la famille des perovskites sont représentés par la formule générale ABO<sub>3</sub> dans laquelle A et B sont des cations métalliques dont la somme des charges est égale à +6. A est en principe un élément du groupe des lanthanides et B est un métal de transition. Par extension, on appelle perovskite tous les composés de formule ABO<sub>3</sub>, où A 25 et B peuvent être les éléments chimiques susmentionnés ou des mélanges de ces éléments avec d'autres cations, et présentant la structure cristalline précédemment décrite.

La substitution partielle des éléments A et B par des éléments A' et B' pour former un composé perovskite de type A<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub> B<sub>1-y</sub>B'<sub>y</sub> O<sub>3</sub> engendre de nombreuses modifications au sein du matériau qui peuvent s'avérer particulièrement intéressantes pour l'application 30 visée.

Les brevets américains US 5,648,304 et US 5,911,860 divulguent des matériaux conducteurs mixtes de structure perovskite. Cependant ces matériaux n'ont pas une formulation et un procédé de synthèse adaptés à des performances optimales pour une application CMR.

5 La demanderesse s'est donc intéressée au développement d'un nouveau matériau présentant une conductivité ionique accrue par rapport à ceux de l'état de la technique tout en conservant une stabilité au cours du temps.

C'est pourquoi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet un matériau conducteur mixte électronique et d'anions O<sup>2-</sup> de structure cristalline de type perovskite, 10 caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement en un composé de formule (I) :



formule (I) dans laquelle :

a, a-1, a'', b, (b+1),(b+β) et b''' sont des nombres entiers représentant les valences respectives des atomes A, A', A'', B, B' et B''' ; a, a'', b, b'', β, x, y, s, u, v et δ sont tels que 15 la neutralité électrique du réseau cristallin est conservée,

a > 1,

a'', b et b''' sont supérieurs à zéro ;

-2 ≤ β ≤ 2 ;

a + b = 6 ;

20 0 < s < x ;

0 < x ≤ 0,5 ;

0 ≤ u ≤ 0,5 ;

(x + u) ≤ 0,5 ;

0 ≤ y ≤ 0,9 ;

25 0 ≤ v ≤ 0,9 ;

0 ≤ (y + v + s) ≤ 0,9

$$[u.(a'' - a) + v.(b'' - b) - x + s + \beta y + 2\delta] = 0$$

et δ<sub>min</sub> < δ < δ<sub>max</sub> avec

$$\delta_{\min} = [u.(a - a'') + v.(b - b'') - \beta y] / 2 \text{ et}$$

$$30 \delta_{\max} = [u.(a - a'') + v.(b - b'') - \beta y + x] / 2$$

et formule (I) dans laquelle :

A représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, ou des actinides, ou des métaux alcalino-terreux ;

A' différent de A, représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

A" différent de A et A', représente un atome choisi parmi l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In), le thallium (Tl) ou dans la familles des métaux alcalino-terreux ;

5 B représente un atome choisi parmi les métaux de transition aptes à exister sous plusieurs valences possibles ;

B' différent de B, représente un atome choisi parmi les métaux de transition, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn), le plomb (Pb) ou le titane (Ti) ;

10 B" différent de B et de B', représente un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux de famille des alcalino-terreux, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) le plomb (Pb) ou le titane (Ti);

15 Par famille des métaux alcalino-terreux on désigne pour A, A' ou B", un atome essentiellement choisi parmi le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr) ou le barium (Ba).

20 Par famille des lanthanides on désigne pour A, un atome choisi essentiellement parmi le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le samarium (Sm), l'europium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) et le lutétium (Lu).

25 Par métaux de transition aptes à exister sous plusieurs valences possibles, on désigne pour B, les métaux possédant au moins deux degrés adjacents d'oxydation possibles, et plus particulièrement un atome choisi parmi le titane (Ti), le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zirconium (Zr), le molybdène (Mo) le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le tantale (Ta), le tungstène (W), le rhénium (Re), l'osmium (Os), l'iridium (Ir) ou le platine (Pt).

30 Par métaux de transition on désigne pour B' ou B", un atome choisi essentiellement parmi le titane (Ti), le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le zirconium (Zr), le niobium (Nb), le molybdène (Mo) le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), l'argent (Ag), l'hafnium (Hf), le tantale (Ta), le tungstène (W), le rhénium (Re), l'osmium (Os), l'iridium (Ir), le platine (Pt) ou l'or (Au).

Selon un premier aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel dans la formule (I),  $\delta$  est égal à une valeur optimum  $\delta_{opt}$ , qui permet de lui assurer une conductivité ionique optimum pour une stabilité suffisante dans les conditions de pression et de température de fonctionnement en tant que 5 conducteur mixte ionique et électronique.

Comme il l'est exposé ici, la diffusion de l'oxygène dans le matériau objet de la présente invention, est facilitée par la présence de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin. Or, il a été trouvé que le simple choix de la composition chimique en éléments A, A', A'', B, B' et B'' ne permettait pas de fixer le nombre de lacunes d'oxygène et que dès 10 lors, ce n'était pas une condition suffisante pour assurer à la fois une bonne conductivité ionique et une bonne stabilité dans les conditions normales d'utilisation, notamment à une température de fonctionnement entre environ 600°C et 1000°C.

Selon un deuxième aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel, dans la formule (I), a et b sont égaux à 3.

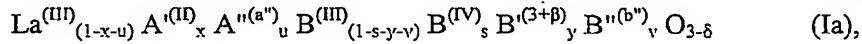
15 Selon un troisième aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel, dans la formule (I), u est égal à zéro.

Selon un quatrième aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel dans la formule (I), u est différent de zéro.

20 Selon un cinquième aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel, dans la formule (I), la somme (y + v) est égale à zéro.

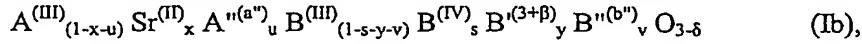
Selon un sixième aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel, dans la formule (I), la somme (y + v) est différente de zéro.

25 Selon un septième aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel, dans la formule (I), A est choisi parmi La, Ce, Y, Gd, Mg, Ca, Sr ou Ba et plus particulièrement pour objet un matériau de formule (Ia) :



correspondant à la formule (I), dans laquelle a et b sont égaux à 3 et A représente un atome de lanthane.

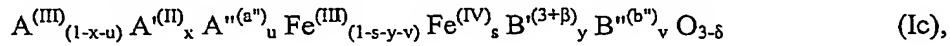
30 Selon un huitième aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel dans la formule (I), A' est choisi parmi La, Ce, Y, Gd, Mg, Ca, Sr ou Ba et plus particulièrement pour objet, un matériau de formule (Ib) :



correspondant à la formule (I), dans laquelle a et b sont égaux à 3 et A' représente un atome de strontium.

Selon un neuvième aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel dans la formule (I), B est choisi parmi Fe, Cr, Mn, Co,

5 Ni ou Ti. et plus particulièrement pour objet, un matériau de formule (Ic) :

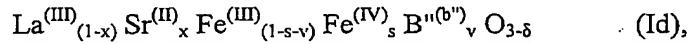


correspondant à la formule (I), dans laquelle b = 3 et B représente un atome de fer.

Selon un dixième aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel dans la formule (I), B' est choisi parmi Co, Ni, Ti, Mn,

10 Cr, Mo, Zr, V ou Ga.

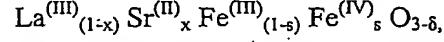
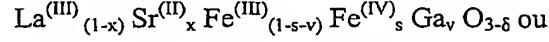
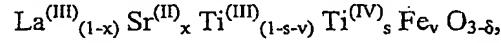
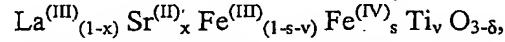
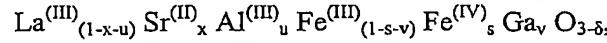
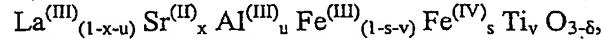
Selon un onzième aspect particulier, l'invention a pour objet, un matériau tel que défini précédemment, pour lequel dans la formule (I), B'' est choisi parmi Ti ou Ga et plus particulièrement pour objet un matériau de formule (Id) :



15 correspondant à la formule (I), dans laquelle a = b = 3, u = 0, y = 0, B représente un atome de fer, A un atome lanthane et A' un atome de strontium.

Selon un douzième aspect particulier, l'invention a pour objet un matériau tel que défini précédemment, pour lequel dans la formule (I), A'' est choisi parmi Ba, Ca, Al ou Ga.

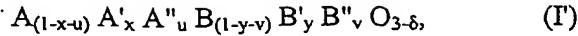
20 Comme exemple de matériau il y a celui pour lequel la formule (I), est soit :



et plus particulièrement celui de formule (Id) telle que définie précédemment, dans laquelle x est égal à 0,4, B'' représente un atome de gallium trivalent, v est égal à 0,1 et  $\delta = [0,2 - (s/2)]$  et de préférence celle dans laquelle  $\delta$  est de préférence égal à

30  $\delta_{opt} = 0,180 \pm 0,018$ .

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'un matériau conducteur mixte électronique et d'anions  $O^{2-}$  de structure cristalline de type perovskite, dont la neutralité électrique du réseau cristallin est conservée, représenté par la formule brute (I') :



formule (I') dans laquelle :

x, y, u, v et  $\delta$  sont tels que la neutralité électrique du réseau cristallin est conservée

$0 < x \leq 0,5$  ;

5  $0 \leq u \leq 0,5$  ;

$(x + u) \leq 0,5$  ;

$0 \leq y \leq 0,9$  ;

$0 \leq v \leq 0,9$  ;

$0 \leq (y + v) \leq 0,9$

10 et  $0 < \delta$ ,

et formule (I') dans laquelle :

A représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

A' différent de A, représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans 15 les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

A'' différent de A et A', représente un atome choisi parmi l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) ou le thallium (Tl) ;

B représente un atome choisi parmi les métaux de transition aptes à exister sous plusieurs valences possibles ;

20 B' différent de B, représente un atome choisi parmi les métaux de transition, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) ou le plomb (Pb) ;

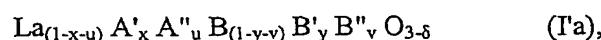
B'' différent de B et de B', représente un atome choisi parmi les métaux de 25 transition, les métaux de famille des alcalino-terreux, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) ou le plomb (Pb) ;

caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- Une étape (a) de synthèse d'une poudre présentant une phase cristalline essentiellement de type perovskite, à partir d'un mélange de composés constitué d'au moins 30 un carbonate et/ou d'un oxyde et/ou d'un nitrate et/ou d'un sulfate et/ou d'un sel de chacun des éléments A, A' et B, et si nécessaire, d'un carbonate et/ou d'un oxyde et/ou d'un nitrate et/ou d'un sulfate et/ou d'un sel de A'', B' et/ou B'',

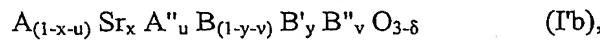
- Une étape (b) de mise en forme du mélange de la poudre obtenue à l'issue de l'étape (a);
- une étape (c) de déliantage du matériau mis en forme, obtenu à l'issue de l'étape (b);
- 5 - Une étape (d) de frittage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (c) ; et caractérisé en ce qu'au moins une des étapes (a) ou (c) ou (d) est réalisée en contrôlant la pression partielle en oxygène ( $pO_2$ ) de l'atmosphère gazeuse environnant le milieu réactionnel.

10 Dans la formule (I') telle que définie ci-dessus, A est plus particulièrement choisi parmi La, Ce, Y, Gd, Mg, Ca, Sr ou Ba et, dans ce cas, le matériau préparé par le procédé tel que défini ci-dessus est de préférence un matériau de formule (I'a) :



correspondant à la formule (I'), dans laquelle A représente un atome de lanthane.

15 Dans la formule (I') telle que définie ci-dessus, A' est plus particulièrement choisi parmi La, Ce, Y, Gd, Mg, Ca, Sr ou Ba et, dans ce cas, le matériau préparé par le procédé tel que défini ci-dessus est de préférence un matériau de formule (I'b) :



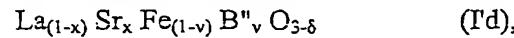
correspondant à la formule (I'), dans laquelle a et b sont égaux à 3 et A' représente un atome de strontium.

20 Dans la formule (I') telle que définie ci-dessus, B est plus particulièrement choisi parmi Fe, Cr, Mn, Co, Ni ou Ti et, dans ce cas, le matériau préparé par le procédé tel que défini ci-dessus est de préférence un matériau de formule (I'c) :



correspondant à la formule (I'), dans laquelle b = 3 et B représente un atome de fer.

25 Le procédé tel que défini précédemment est de préférence mis en œuvre pour préparer un matériau de formule (I'd) :



correspondant à la formule (I'), dans laquelle  $a = b = 3$ ,  $u = 0$ ,  $y = 0$ , B représente un atome de fer, A un atome lanthane, A' un atome de strontium et B'' est choisi parmi Ti ou Ga. En général, avant la mise en œuvre de l'étape (a) du procédé tel que défini ci-dessus, les poudres de précurseurs de puretés élevées sont préalablement lavées et/ou séchées et/ou 5 chauffées à 600°C pour extraire les composés volatils et l'eau adsorbée. Puis, elles sont pesées et mélangées dans les proportions appropriées pour obtenir le mélange souhaité. Le mélange de précurseurs est alors broyé par attrition en présence de solvant, pour obtenir un mélange fin et homogène. Après séchage la poudre résultante est soumise à l'étape (a).

10 L'étape (a) consiste généralement en une calcination qui a lieu à une température comprise généralement entre 800°C et 1 500°C, préférentiellement entre 900 et 1 200°C, pendant 5h à 15h sous air ou sous atmosphère contrôlée. Une analyse DRX permet alors de vérifier l'état de réaction des poudres. Si nécessaire la poudre est de nouveau broyée, puis calcinée suivant le même protocole jusqu'à ce que la réaction des précurseurs soit totale et aboutisse à la phase perovskite souhaitée.

15 A l'issue de l'étape (a) du procédé tel que définie ci dessus, la poudre présente une phase perovskite majoritaire et éventuellement une faible quantité de phases secondaires (réactivité entre une partie des précurseurs aboutissant à des sous oxydes) variant entre 0 et 10% en volume. La nature et la fraction de ces phases peuvent varier selon les températures atteintes, l'homogénéité du mélange ou le type d'atmosphère utilisée.

20 Avant l'étape (b) de mise en forme, la poudre formée peut être broyée pour adapter la taille, la forme et la surface spécifique des grains au protocole de mise en forme utilisé. La granulométrie de la poudre est contrôlée par un granulomètre ou par MEB ou par tout autre appareil spécifique.

L'étape (b) de mise en forme peut consister :

25 - en une extrusion par exemple sous forme de tubes ou de plaques ou de structures alvéolaires

- une co-extrusion par exemple de tubes ou de plaques poreux(ses) et d'une membrane dense
- en un pressage par exemple sous forme de tube ou de disques ou de cylindres ou 30 de plaques
- en un coulage en bande par exemple sous forme de plaques qui peuvent ultérieurement être découpées.

Ces procédés nécessitent en général des ajouts d'organiques tels que des liants et plastifiants qui confèrent les propriétés d'écoulement adaptées au procédé et des propriétés mécaniques favorables à la manipulation en cru, c'est à dire avant frittage, de l'objet.

L'élimination des éléments organiques nécessite une étape de traitement thermique préalable au frittage. Cette étape (c), dite de déliantage, est effectuée dans un four sous air ou sous atmosphère contrôlée, avec un cycle thermique adapté, généralement par pyrolyse avec une cinétique de chauffe lente jusqu'à un palier compris entre 200 et 700°C, préférentiellement entre 300°C et 500°C. Après cette étape, la densité relative des membranes doit être d'au moins 55% pour faciliter la densification de l'objet lors du frittage.

L'étape (d) de frittage s'effectue entre 800 et 1500°C, préférentiellement entre 1000°C et 1400°C pendant 2 à 3 heures, sous atmosphère contrôlée ( $pO_2$ ) et sur un support ne présentant que peu ou pas d'interaction avec le matériau. On préférera alors des supports en alumine ( $Al_2O_3$ ) ou en magnésie ( $MgO$ ) ou un lit de poudre grossière du même matériau. A l'issue de cette étape, les membranes doivent être denses à 94% au moins pour être imperméable à tout type de diffusion gazeuse de type moléculaire.

Selon un premier mode particulier du procédé tel que défini ci-dessus, la poudre obtenue à l'étape (a) est mise en forme par coulage en bande (étape b). L'introduction de composés organiques appropriés en tant que liant (par exemple une résine méthacrylate, PVB), dispersants (par exemple un ester phosphorique) et plastifiant (par exemple le phtalate de dibutyle), permettent l'obtention d'une bande d'épaisseur contrôlée (entre 100 et 500 $\mu$ m). Cette bande peut être découpée pour fournir des disques de 30 mm de diamètre. Ces disques peuvent être empilés et thermocompressés à 65 °C sous 50 MPa pendant 5 à 6 minutes pour conduire à des épaisseurs supérieures. Les membranes sont ensuite déliantées (étape c) et frittées (étape d).

Selon un deuxième mode particulier du procédé tel que défini précédemment, l'étape (c) est réalisée en contrôlant la pression partielle en oxygène ( $pO_2$ ) de l'atmosphère gazeuse environnant le matériau à délianter.

Selon un troisième mode particulier du procédé tel que défini précédemment, l'étape (d) est réalisée sous atmosphère gazeuse comprenant une pression partielle d'oxygène contrôlée entre  $10^{-7}$  Pa à  $10^5$  Pa, préférentiellement proche de 0,1 Pa et dans ce cas l'étape (a) est de préférence réalisée sous air.

Selon un autre aspect, l'invention a pour objet un matériau de formule (I'), telle que définie précédemment, et plus particulièrement un matériau de formule (I'a), (I'b), (I'c) ou (I'd), dans laquelle  $\delta$  est fonction de la pression partielle d'oxygène dans les atmosphères gazeuses dans lesquelles se déroulent les étapes (a), (d) et éventuellement l'étape (c) du 5 procédé tel que défini ci-dessus.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation du matériau tel que défini précédemment, comme matériau conducteur mixte (conducteur électronique et ionique) d'un réacteur catalytique membranaire, destiné à être mis en œuvre pour synthétiser du gaz de synthèse par oxydation de méthane ou de gaz naturel.

10 La figure 1 est une représentation schématique de la diffusion anionique et électronique à travers le réacteur catalytique membranaire en fonctionnement.

L'exposé suivant illustre l'invention sans toutefois la limiter.

#### Préparation d'un matériau de formule $\text{La}_{0,6} \text{Sr}_{0,4} \text{Fe}_{0,9} \text{Ga}_{0,1} \text{O}_{3-\delta}$

##### 15 Synthèse du matériau

On prépare un mélange de poudres préalablement chauffées pour éliminer toute eau résiduelle ou impuretés gazeuses comprenant :

44,18g de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Ampère Industrie<sup>TM</sup>; pureté >99,99 % en poids)

26,69g de  $\text{SrCO}_3$  (Solvay Baris<sup>TM</sup>; pureté >99 % en poids)

20 32,81g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar<sup>TM</sup>; pureté >99 % en poids)

4,28g de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich<sup>TM</sup>; pureté >99 % en poids)

Le mélange est broyé dans une jarre en polyéthylène munie d'une palle rotative du même polymère en présence de billes sphériques de zircone yttrée (YSZ), d'un solvant aqueux ou organique et éventuellement d'un dispersant.

25 Ce broyage par attrition conduit à un mélange homogène des grains de poudre de plus faible diamètre présentant une forme relativement sphérique et ayant une répartition granulaire monomodale. A l'issue de ce premier broyage, le diamètre moyen des grains est compris entre 0,3  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ . Le contenu de la jarre est tamisé à l'aide d'une grille de 200  $\mu\text{m}$  pour séparer la poudre et les billes. Le tamisat est séché et stocké avant d'être 30 calciné.

Le mélange de poudre obtenu est calciné sur un réfractaire d'alumine au sein d'un four. La pression partielle d'oxygène de l'atmosphère est imposée par la circulation dans le four d'un gaz ou d'un mélange de gaz approprié. Elle est contrôlée de façon à rester dans l'intervalle [10-7 Pa à 10<sup>5</sup> Pa]. Le four est balayé par le mélange gazeux avant d'effectuer la 5 rampe de montée en température, pour établir la pression partielle d'oxygène désirée, ce qui est contrôlé par une sonde à oxygène ou un chromatographe placé en sortie du four.

Le mélange gazeux est composé de 0 à 100 % d'oxygène, le complément étant un autre type de gaz, préférentiellement l'argon ou l'azote ou le dioxyde de carbone. La température est alors augmentée jusqu'à un palier situé entre 900°C et 1200°C et durant 5h 10 à 15h. La vitesse de montée en température est typiquement comprise entre 5°C / min et 15°C / min, la vitesse de descente est régie par le refroidissement naturel du four.

Une analyse DRX permet alors de vérifier l'état de réaction des poudres. La poudre est éventuellement broyée et/ou calcinée de nouveau suivant le même protocole jusqu'à ce que la réaction des précurseurs soit totale et aboutisse à la phase perovskite souhaitée.

15 La poudre perovskite obtenue est mise en forme selon les procédés classiques utilisés pour les matériaux céramiques. De tels procédés font systématiquement appel à des ajouts d'organiques qui doivent être extraits par pyrolyse (étape c : délianage) avant l'étape réelle de frittage à haute température (étape d).

La pièce céramique résultante est introduite dans le four dont la pression partielle 20 d'oxygène est régulée comme dans l'étape de calcination précédente. La température est augmentée lentement, environ 0,1°C / min à 2°C/min jusqu'à un premier palier compris entre 300 °C et 500 °C (étape c de délianage). Le temps de palier varie entre 0 et 5h selon les ajouts utilisés et le volume de la pièce. Cette opération se déroule sous atmosphère 25 contrôlée ou non. La teneur en oxygène est comprise entre 10<sup>-7</sup> Pa et 10<sup>5</sup> Pa, préférentiellement inférieure ou égale à 0,1 Pa. Une fois la pression partielle d'oxygène de l'enceinte établie, la température est augmentée jusqu'à la température de frittage, généralement entre 1000°C et 1400°C avec un palier durant 1 à 3 heures, et la pression partielle d'oxygène dans le four est contrôlée. Au retour à la température ambiante, la densité relative des pièces est contrôlée ainsi que l'absence de fissurations pour garantir 30 l'étanchéité de la membrane.

Les deux principales étapes de préparation (synthèse (étape a) et frittage (étape d)) ont été réalisées sous air ( $pO_2 = 2.10^4$  Pa) ou sous azote ( $pO_2 = 0,1$  Pa). Les températures pour lesquelles les flux sont mesurés, varient entre 500 et 1000°C. Les gaz oxydant et réducteur utilisés dans cet exemple, sont respectivement l'air et l'argon. Les mesures sont 5 effectuées sur plusieurs heures de fonctionnement.

Les teneurs d'oxygène contenu dans l'argon en aval de l'enceinte thermique sont mesurées à partir d'une sonde à oxygène et/ou d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG).

Le tableau 1 met en évidence l'influence du protocole de synthèse sur un matériau 10 décrit dans la présente invention.

La figure 5 met en évidence la stabilité des flux de perméation à l'oxygène sur plus de 100 hr de fonctionnement pour un mélange air/argon à 1 000 °C et pression atmosphérique de part et d'autre.

Protocole	Synthèses	pO <sub>2</sub> (Pa)	Flux d'oxygène à 500°C (Nm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h)	Flux d'oxygène à 1000°C (Nm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h)
P1	Calcination	2.10 <sup>4</sup>	≈0	0,17
	Frittage	2.10 <sup>4</sup>		
P2	Calcination	2.10 <sup>4</sup>	0,10	0,51
	Frittage	0,1		
P3	Calcination	0,1	≈0	0,18
	Frittage	2.10 <sup>4</sup>		
P4	Calcination	0,1	0,25	1.5 puis fissuration CMR (système non stable)
	Frittage	0,1		

Tableau 1

#### Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses DRX sur les échantillons massifs ou pulvérulents interviennent à 5 différentes étapes du protocole de synthèse (après la calcination, après le frittage ou en post mortem) et permettent de vérifier la nature du matériau (phase, système cristallin) et son évolution selon le protocole.

#### Détermination de la sous-stœchiométrie par analyse thermogravimétrique (ATG)

10 L'évaluation de la sous stœchiométrie du matériau, c'est à dire la valeur de  $\delta$  dans la formulation décrite dans cette invention, en fonction du protocole de synthèse employé est faite en mesurant la perte ou le gain de masse en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Les poudres doivent être préalablement séchées, pour que la variation de masse ne soit imputable qu'à un échange d'oxygène avec l'atmosphère.

15 La poudre ou le matériau fritté réduit en poudre et séché est placé dans un creuset en alumine dans le compartiment prévu à cet effet de la thermobalance. Le programme thermique et la pression partielle d'oxygène du milieu sont réglés conformément à ceux du protocole de calcination ou de frittage du matériau. Le signal de variation de masse enregistré en fonction de la température pour une pression partielle d'oxygène fixée permet 20 de déduire la sous-stœchiométrie du matériau en oxygène.

#### Analyse du flux d'oxygène traversant la membrane

Des tests de flux ont été réalisés avec des pièces en forme de disques minces de diamètre 30mm et d'épaisseur comprise entre 0,1 et 2mm, préparées comme indiqué ci-dessus.

Ces membranes sont placées au sein du dispositif comme indiqué sur la figure 4 qui 5 est une représentation schématique en coupe du réacteur utilisé. Les membranes (1) ont un diamètre avoisinant les 25 mm et une épaisseur pouvant varier entre 0,1 et 2 mm. Elles sont positionnées individuellement sur le haut d'un tube en alumine (2) placé dans une enceinte thermique (3). Le tube d'alumine dense renferme une atmosphère contrôlée (4) qui jouera un rôle réducteur en fonctionnement (gaz neutre ou réducteur). La face de la 10 membrane opposée est balayée par une atmosphère oxydante (5) (air ou pO<sub>2</sub> variable). L'étanchéité entre les deux atmosphères est garantie à haute température par la présence d'un scellement (6) étanche entre le tube d'alumine et la membrane. Une sonde à oxygène ou un chromatographe placé sur le circuit du gaz réducteur et après la membrane (7), permet de mesurer les flux d'oxygène traversant le matériau.

15 Les flux d'oxygène sont calculés et ramenés aux conditions normales de pression et de température à partir de la formule suivante :

$$J_{O_2} = \frac{C \times D}{S} \times \alpha$$

dans laquelle :

Jo<sub>2</sub> : flux d'oxygène traversant la membrane (Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h)

20 C : concentration en O<sub>2</sub> mesurée en sortie (ppm)

D : débit de gaz vecteur (m<sup>3</sup>/h)

S : surface efficace de la membrane (m<sup>2</sup>)

α : coefficient de normalisation du volume [T<sub>normal</sub>=273K; P<sub>normal</sub>= 10<sup>5</sup> Pa (1013mbar)]

$$25 \quad \alpha = \frac{P_{mesurée} \cdot T_{normale}}{P_{normale} \cdot T_{mesurée}}$$

#### Discussion

Il a été évoqué précédemment l'influence des atmosphères des traitements thermiques (calcination, délianage et frittage) sur les propriétés de conduction ionique du matériau. Si les atmosphères des différents traitements thermiques permettent de créer une 30 quantité de lacunes d'oxygènes adaptée, la stœchiométrie globale du matériau n'évoluera pas en fonctionnement et la stabilité sera assurée. En effet, l'oxygène quitte le matériau

côté réducteur mais il est immédiatement remplacé par l'oxygène de l'air côté oxydant, si bien que le taux global de lacunes est inchangé.

Il est donc primordial que cette quantité de lacunes soit ajustée avant l'utilisation de la membrane en tant que telle.

5 Pour les matériaux objet de la présente invention, la sous-stoechiométrie en oxygène est assurée par une étape de préparation, que ce soit la synthèse (ou calcination, étape a) et/ou le frittage (étape d) (ce dernier incluant le cycle de déliançage, étape c)), à haute température ( $> 900^{\circ}\text{C}$ ) sous atmosphère contrôlée ayant une faible pression partielle d'oxygène contrôlée. L'enceinte thermique peut à ce titre être balayée par un gaz neutre 10 (par ex : N<sub>2</sub> ou Ar) ou un gaz réducteur (par ex : H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>/He) ou être mise sous vide dynamique.

15 Parmi ces possibilités, on préférera le balayage du four par un gaz neutre.

Le mélange des précurseurs peut être calciné sous air ou sous gaz neutre puis fritté 20 sous gaz neutre (pO<sub>2</sub> contrôlée  $< 0,2$ ). L'évolution de la teneur du réseau en oxygène peut être suivie par diffraction des rayons X (DRX) ou par thermogravimétrie (ATG).

En effet, l'apparition de lacunes dans le réseau cristallin du matériau modifie sa structure et/ou ses paramètres cristallins. Par DRX, on observe alors :

25 - parfois un changement de système cristallin (par exemple d'une perovskite rhomboédrique pour un faible taux de lacunes à une perovskite cubique pour un fort taux de lacunes), et

30 - systématiquement, une évolution des paramètres de maille qui augmentent avec la sous-stoechiométrie.

La figure 2 comporte les diagrammes de diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins et met en relief l'influence de la pression partielle d'oxygène lors de la 25 synthèse sur la structure du matériau. Dans cet exemple, le matériau synthétisé sous air ou sous argon ne présente pas le même système cristallin. En effet, on constate que tous les pics sont fins lors d'une synthèse sous argon alors que certains pics sont dédoublés (ils présentent un épaulement) lors d'une synthèse sous air. La synthèse de ce matériau sous argon amène ainsi à une symétrie cubique tandis que la synthèse sous air amène à une 30 symétrie rhomboédrique.

On sait que la répulsion entre les cations est plus importante dans un matériau sous-stoechiométrique, ce qui a pour effet d'augmenter le volume de la maille. Il en résulte, sur ce diagramme, un décalage de l'ensemble des raies vers les faibles angles.

La perte d'oxygène du matériau se traduit également par une perte de masse dont l'amplitude, mesurée par ATG, permet d'estimer la teneur finale en lacunes.

L'ensemble des remarques précédentes sur l'intérêt d'utiliser des atmosphères de synthèse à faibles  $pO_2$  contrôlées, n'est bien sûr valable que pour des matériaux supportant de telles atmosphères.

Les matériaux revendiqués sont donc stables dans les conditions de température et de pressions partielles d'oxygène utilisées lors des différentes étapes de synthèse, c'est-à-dire qu'ils conservent leur stabilité chimique et leur formulation globale de type perovskite. A l'issue des différentes étapes de synthèse, il est donc souhaitable de vérifier, par DRX par exemple, que le matériau n'est, soit pas intégralement ou partiellement décomposé.

Le protocole de synthèse sous atmosphère à  $pO_2$  contrôlée offre également un autre avantage, celui de diminuer fortement la présence de phases secondaires dans la membrane frittée.

En effet, la synthèse d'une poudre à partir de précurseurs conduit rarement à la formation d'une phase unique. Ces phases secondaires peuvent indirectement diminuer les performances du matériau puisque leur présence modifie la formulation de la phase principale en l'appauvrissant en certains éléments. Or, comme il est difficile de prévoir à l'avance qu'elle sera exactement la proportion et la nature des phases secondaires, la formulation du matériau final ne peut être garantie à partir d'un ajustement des quantités initiales de précurseurs.

Les phases secondaires incluses dans nos matériaux frittés sous air sont des composées de type  $ABO_3$ ,  $AB_2O_4$ ,  $A_2BO_4$  ou des composés mixtes  $AA'BO_3$ ,  $ABB'O_3$  ou  $AA'BB'O_3$ . Or pour la majorité, ces phases sont instables aux faibles pressions partielles d'oxygène si bien que la proportion de phases secondaires est fortement diminuée par un traitement à  $pO_2 < 2.10^4$  Pa.

La figure 3 illustre l'influence du protocole de préparation (synthèse et frittage) sur la nature des phases présentes dans le matériau. Il met notamment en évidence l'intérêt de fritter le matériau sous des faibles pressions partielles d'oxygène pour privilégier la présence d'une phase sous-stoechiométrique et diminuer celle des inclusions qui appauvrissent le matériau en certains éléments au dépend des propriétés de conduction.

De plus, lorsque le frittage du matériau est effectué sous atmosphère oxydante, sous air par exemple, la sous-stœchiométrie du matériau en oxygène est faible, ce qui a des répercussions négatives sur le flux. Ces répercussions négatives sont d'autant plus importantes que le frittage sous air favorise l'apparition des inclusions.

5 On peut envisager de soumettre le matériau fritté sous air à une atmosphère neutre avant de l'utiliser en tant que catalyseur, toutefois, les changements microstructuraux qui en résultent entraînent la fissuration de la membrane.

Il apparaît clairement que la recherche d'un matériau perovskite conducteur mixte présentant des performances intéressantes ne peut se résumer uniquement à sa formulation.

10 La présente invention met en évidence l'influence du protocole de préparation sur ses performances, notamment par les étapes de synthèse (étape a) et/ou de frittage (étape d) sous de faibles pressions partielles d'oxygène (vide, gaz neutres ou réducteurs).

Cette évolution des performances de flux (= de conductivité ionique des ions  $O^{2-}$  + de conductivité électronique) est directement liée à la présence de lacunes dans le sous 15 réseau cristallin de l'oxygène. Les ions constitutifs du matériau, par exemple  $La^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  et  $O^{2-}$ , s'organisent selon une structure particulière décrite par une maille perovskite. Les anions oxygène occupent des sites qui leur sont propres dans cette maille, lorsqu'un de ces sites est vide, il existe donc une lacune dans le réseau cristallin.

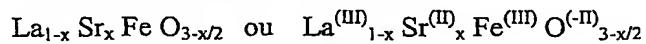
20 Lorsque le matériau est utilisé en tant que CMR, la différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane est le moteur de la diffusion de l'oxygène au travers du réseau cristallin, cette diffusion n'est possible qu'à des températures élevées. La présence de lacunes au sein du sous réseau oxygène augmente la cinétique de diffusion des anions et abaisse l'énergie d'activation (ou la température) de cette diffusion. La figure 6 illustre la diffusion de l'oxygène dans un tel réacteur catalytique membranaire.

25 On comprend de ce fait que le matériau doit présenter des lacunes d'oxygène en son sein pour être utilisé pour une application CMR.

Cette recherche d'une sous stœchiométrie du matériau passe dans un premier temps par sa formulation initiale, notamment par le dopage du matériau en un élément susceptible de créer des lacunes. Puis dans un second temps, la sous stœchiométrie est obtenue par le 30 protocole de préparation.

Dans l'exemple décrit ci-dessus, c'est le strontium qui agit comme un élément dopant sur le lanthane.  $Sr^{2+}$  a un rayon ionique proche de  $La^{3+}$ , si bien qu'il s'intègre au réseau de la perovskite. Toutefois sa charge est différente puisqu'il possède un électron

supplémentaire. La substitution du lanthane par le strontium provoque donc une surcharge électronique qui est immédiatement compensée par le cristal pour conserver sa neutralité. Selon un premier mécanisme, cette compensation est assurée par le départ d'oxygène qui crée des lacunes chargées positivement si bien que les charges positives annulent les charges négatives. La formulation est alors la suivante :

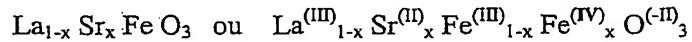


Avec x : taux de substitution du strontium par le lanthane

L'équation de neutralité s'écrit alors :  $3.(1-x) + 2.x + 3 - 2.(3-x/2) = 0$

Un deuxième mécanisme permet de compenser les charges négatives par 10 changement de valence du fer. Le fer III capte l'électron excédentaire et devient fer IV. Si le changement de valence du fer a lieu préférentiellement à la présence de lacune, le matériau peut être stœchiométrique et ainsi ne pas présenter de performances satisfaisantes.

On a dans ce cas là :



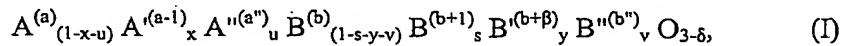
15 Avec x : taux de substitution du strontium par le lanthane

L'équation de neutralité s'écrit alors :  $3.(1-x) + 2.x + 3(1-x) + 4.x - 2.(3) = 0$

La stœchiométrie du matériau selon l'invention varie entre les deux extrêmes précédents selon la pression partielle d'oxygène environnante. Le contrôle de la pression partielle d'oxygène lors des différentes étapes de préparation du matériau et en particulier 20 lors de la calcination et du frittage permet d'atteindre la valeur optimale  $\delta_{\text{opt}}$  de sous-stœchiométrie et une performance acceptable en terme de conductivité tout en conservant la stabilité du matériau. On cherchera à se placer sur le maximum présenté sur la courbe de la figure 7 qui illustre le meilleur compromis flux/stabilité. La notion de stabilité correspond ici à une conservation de la teneur en lacunes du matériau lors du 25 fonctionnement dont dépendra sa durée de vie.

## Revendications

1. Matériau conducteur mixte électronique et d'anions  $O^{2-}$  de structure cristalline de type perovskite, dont la neutralité électrique du réseau cristallin est conservée, caractérisé 5 en ce qu'il consiste essentiellement en un composé de formule (I) :



formule (I) dans laquelle :

a, a-1, a'', b, b+1, b +  $\beta$  et b''' sont des nombres entiers représentant les valences respectives des atomes A, A', A'', B, B' et B''' ; a, a'', b, b'',  $\beta$ , x, y, s, u, v et  $\delta$  sont tels que la neutralité 10 électrique du réseau cristallin est conservée

a > 1,

a'', b et b''' sont supérieurs à zéro ;

-2  $\leq$   $\beta$   $\leq$  2 ;

a + b = 6 ;

15 0 < s < x ;

0 < x  $\leq$  0,5 ;

0  $\leq$  u  $\leq$  0,5 ;

(x + u)  $\leq$  0,5 ;

0  $\leq$  y  $\leq$  0,9 ;

20 0  $\leq$  v  $\leq$  0,9 ;

0  $\leq$  (y + v + s)  $\leq$  0,9

$$[u.(a'' - a) + v.(b'' - b) - x + s + \beta y + 2\delta] = 0$$

et  $\delta_{\min} < \delta < \delta_{\max}$  avec

$$\delta_{\min} = [u.(a - a'') + v.(b - b'') - \beta y] / 2 \text{ et}$$

25  $\delta_{\max} = [u.(a - a'') + v.(b - b'') - \beta y + x] / 2$

et formule (I) dans laquelle :

A représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

A' différent de A, représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans 30 les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

A'' différent de A et A', représente un atome choisi parmi l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) ou le thallium (Tl) ;

B représente un atome choisi parmi les métaux de transition aptes à exister sous plusieurs valences possibles ;

B' différent de B, représente un atome choisi parmi les métaux de transition, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) ou le plomb (Pb) ;

B" différent de B et de B', représente un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux de famille des alcalino-terreux, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) ou le plomb (Pb)

10 2. Matériau tel que défini à la revendication 1, pour lequel dans la formule (I),  $\delta$  est égal à une valeur optimum  $\delta_{opt}$ , qui permet de lui assurer une conductivité ionique optimum pour une stabilité suffisante dans les conditions de pression et de température de fonctionnement en tant que conducteur mixte ionique et électronique.

15 3. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 ou 2, pour lequel dans la formule (I), a et b sont égaux à 3.

4. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 3, pour lequel, dans la formule (I), u est égal à zéro.

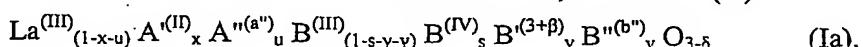
5. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 3, pour lequel, dans la formule (I), u est différent de zéro.

20 6. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 5, pour lequel, dans la formule (I), la somme (y + v) est égale à zéro.

7. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 5, pour lequel, dans la formule (I), la somme (y + v) est différente de zéro.

25 8. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 7, pour lequel, dans la formule (I), A est choisi parmi La, Ce, Y, Gd, Mg, Ca, Sr ou Ba.

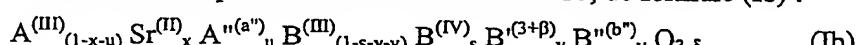
9. Matériau tel que défini à la revendication 8, de formule (Ia) :



correspondant à la formule (I), dans laquelle a et b sont égaux à 3, et A représente le lanthane.

30 10. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 9, pour lequel dans la formule (I), A' est choisi parmi La, Ce, Y, Gd, Mg, Ca, Sr ou Ba.

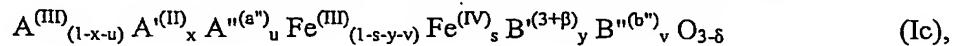
11. Matériau tel que défini à la revendication 10, de formule (Ib) :



correspondant à la formule (I), dans laquelle a et b sont égaux à 3, et A' représente le strontium.

12. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 11, pour lequel dans la formule (I), B est choisi parmi Fe, Cr, Mn, Co, Ni ou Ti.

5 13. Matériau tel que défini à la revendication 12, de formule (Ic) :

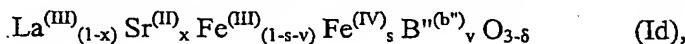


correspondant à la formule (I), dans laquelle b = 3, et B représente un atome de Fer.

14. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 13, pour lequel dans la formule (I), B' est choisi parmi Co, Ni, Ti ou Ga.

10 15. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 14, pour lequel dans la formule (I), B'' est choisi parmi Ti ou Ga.

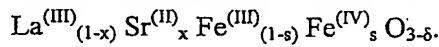
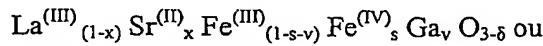
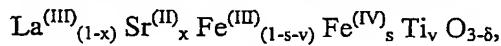
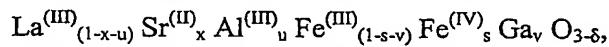
16. Matériau tel que défini à la revendication 15 de formule (Id) :



correspondant à la formule (I), dans laquelle a = b = 3, u = 0, y = 0, B représente un atome 15 de Fer, A un atome lanthane et A' un atome de strontium.

17. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 16, pour lequel dans la formule (I), A'' est choisi parmi Ba, Al ou Ga.

18. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 17, pour lequel la formule (I), est soit :



25 19. Matériau de formule (Id) telle que définie à la revendication 16 dans laquelle x est égal à 0,4, B'' représente un atome de gallium trivalent, v est égal à 0,1 et  $\delta = 0,2 - (s/2)$  et  $\delta$  est de préférence égal à  $\delta_{opt} = 0,180 \pm 0,018$

20. Procédé de préparation d'un matériau conducteur mixte électronique et d'anions O<sup>2-</sup> de structure cristalline de type perovskite, dont la neutralité électrique du réseau 30 cristallin est conservée, représenté par la formule brute (I') :



formule (I') dans laquelle :

x, y, u, v et  $\delta$  sont tels que la neutralité électrique du réseau cristallin est conservée

0 < x ≤ 0,5 ;  
0 ≤ u ≤ 0,5 ;  
(x + u) ≤ 0,5 ;  
0 ≤ y ≤ 0,9 ;  
5 0 ≤ v ≤ 0,9 ;  
0 ≤ (y + v) ≤ 0,9  
et 0 < δ

et formule (I) dans laquelle :

10 A représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

A' différent de A, représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

A" différent de A et A', représente un atome choisi parmi l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) ou le thallium (Tl) ;

15 B représente un atome choisi parmi les métaux de transition aptes à exister sous plusieurs valences possibles ;

B' différent de B, représente un atome choisi parmi les métaux de transition, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) ou le plomb (Pb) ;

20 B" différent de B et de B', représente un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux de famille des alcalino-terreux, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) ou le plomb (Pb) ;

caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

25 - Une étape (a) de synthèse d'une poudre présentant une phase cristalline essentiellement de type perovskite, à partir d'un mélange de composés constitué d'au moins un carbonate et/ou d'un oxyde et/ou d'un sulfate et/ou d'un nitrate et/ou d'un sel de chacun des éléments A, A' et B, et si nécessaire, d'un carbonate et/ou d'un oxyde de A", B' et/ou B",

30 - Une étape (b) de mise en forme du mélange de la poudre obtenue à l'issue de l'étape (a) ;

- une étape (c) de déliantage du matériau mis en forme obtenu à l'issue de l'étape (b) ;

- Une étape (d) de frittage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (c) ; et caractérisé en ce qu'au moins une des étapes (a) ou (c) ou (d) est réalisée en contrôlant la pression partielle en oxygène ( $pO_2$ ) de l'atmosphère gazeuse environnant le milieu réactionnel.

5 21. Procédé tel que défini à la revendication 20, caractérisée en ce que l'étape (c) est réalisée en contrôlant la pression partielle en oxygène ( $pO_2$ ) de l'atmosphère gazeuse environnant le matériau à délianter.

10 22. Procédé tel que défini à la revendication 20 ou 21, dans lequel l'étape (d) est réalisée sous atmosphère gazeuse comprenant une pression partielle d'oxygène inférieure ou égale à 0,1 Pa

23. Procédé tel que défini à la revendication 22, dans lequel l'étape (a) est réalisée sous air.

15 24. Matériau conducteur mixte électronique et d'anions  $O^{2-}$  de structure cristalline de type pérovskite, dont la neutralité électrique du réseau cristallin est conservée, représenté par la formule brute (I') :



formule (I') dans laquelle :

x, y, u, v et  $\delta$  sont tels que la neutralité électrique du réseau cristallin est conservée

20  $0 < x \leq 0,5$  ;

$0 \leq u \leq 0,5$  ;

$(x + u) \leq 0,5$  ;

$0 \leq y \leq 0,9$  ;

$0 \leq v \leq 0,9$  ;

$0 \leq (y + v) \leq 0,9$

25 et  $0 < \delta$

et formule (I') dans laquelle :

A représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

30 A' différent de A, représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

A'' différent de A et A', représente un atome choisi parmi l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) ou le thallium (Tl) ;

B représente un atome choisi parmi les métaux de transition aptes à exister sous plusieurs valences possibles ;

5 B' différent de B, représente un atome choisi parmi les métaux de transition, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) ou le plomb (Pb) ;

B" différent de B et de B', représente un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux de famille des alcalino-terreux, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) ou le plomb (Pb),

10 et dans laquelle  $\delta$  est fonction de la pression partielle d'oxygène dans les atmosphères gazeuses sous lesquelles se déroulent les étapes (a), (d) et éventuellement (c) du procédé tel que défini à l'une des revendications 20 à 23.

15 25. Utilisation du matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 19 et 24, comme matériau conducteur mixte d'un réacteur catalytique membranaire, destiné à être mis en œuvre pour synthétiser du gaz de synthèse par oxydation de méthane ou de gaz naturel.

26. Utilisation du matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 19 et 24, comme matériau conducteur mixte d'une membrane céramique, destinée à être mise en œuvre pour séparer l'oxygène de l'air.

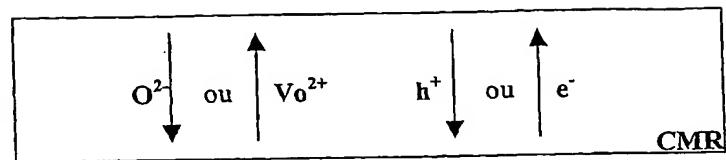
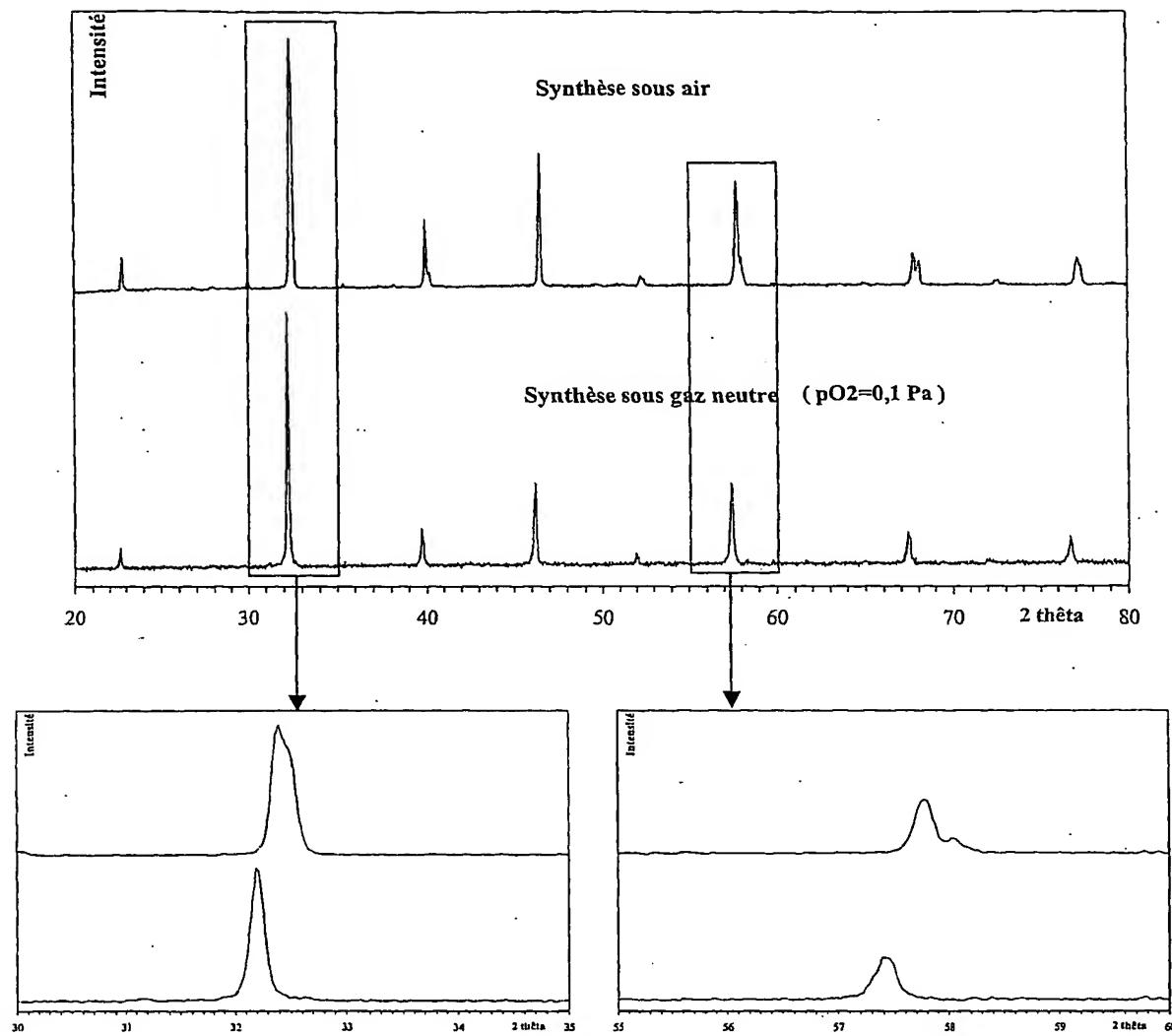
**Figure 1****Air, O<sub>2</sub>, pO<sub>2</sub> élevé****CH<sub>4</sub>, gaz naturel, pO<sub>2</sub> faible**

Figure 2



Haut : diagramme de diffraction des rayons X sur une poudre synthétisée sous air (haut) et sous argon (bas)  
Bas gauche : zoom sur le pic principal  
Bas droite : zoom sur un pic secondaire

Figure 3

	Synthèses	atmosphère	Phase $ABO_3$	Phase $ABO_{3-\delta}$	Phases secondaires
1	Calcination	Oxydante	+++	+	+++
	Frittage	Oxydante			
2	Calcination	Oxydante	/	++	+
	Frittage	Réductrice			
3	Calcination	Réductrice	+++	+	++
	Frittage	Oxydante			
4	Calcination	Réductrice	/	++	/
	Frittage	Réductrice			

**Figure 4**

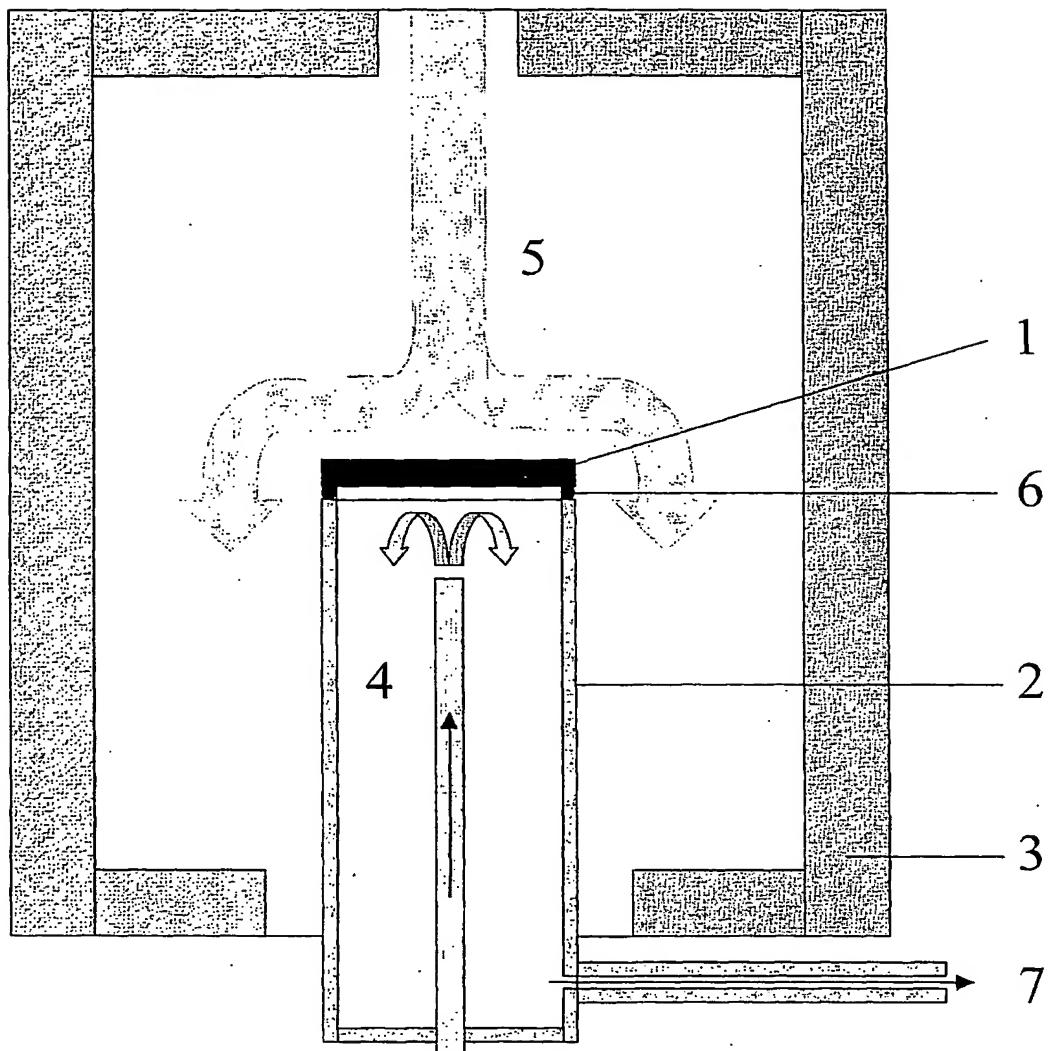


Figure 5

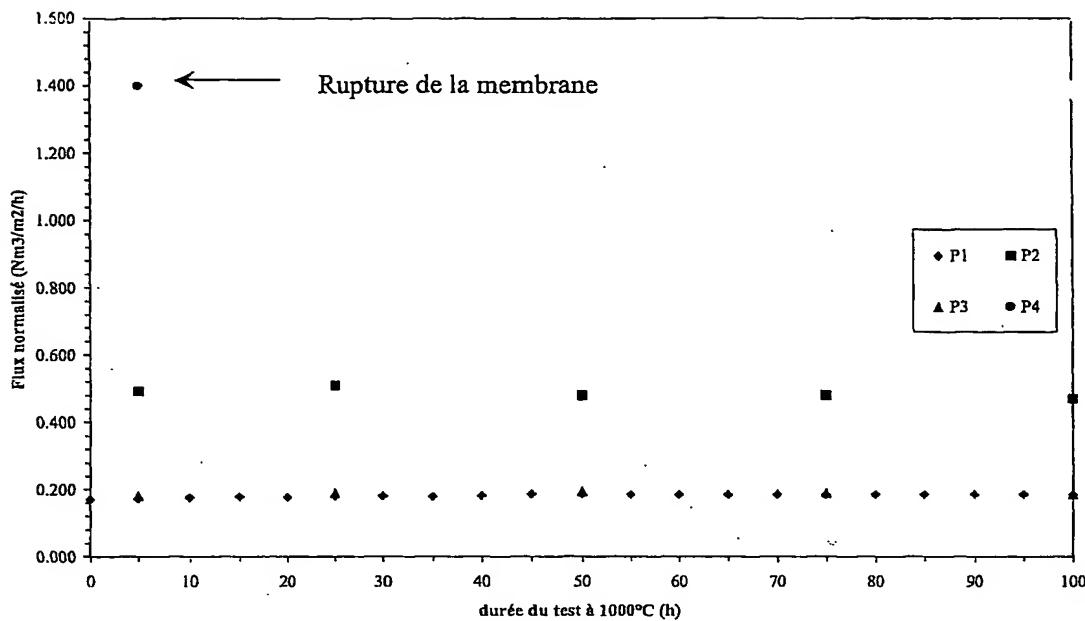


Figure 6

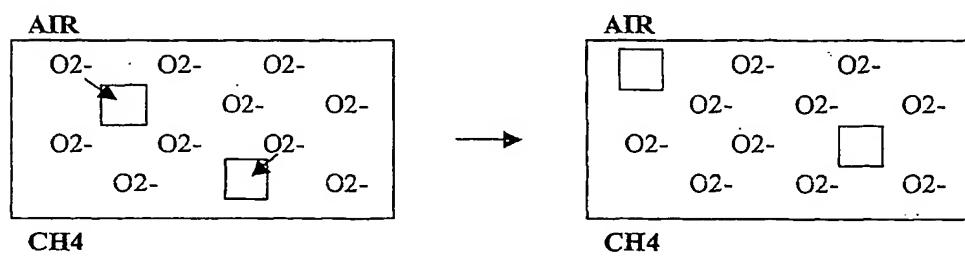
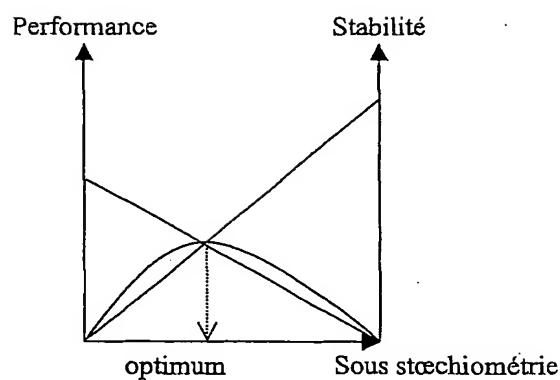


Schéma de la diffusion de l'oxygène dans un réacteur catalytique membranaire. Seuls les anions  $O^{2-}$  sont représentés.

**Figure 7****Schéma de principe de la recherche du compromis performance/stabilité**